한국전기전자재료학회 2006년도 영호남 합동 학술대회 및 센서박막
재료연구회 / 기술교육위원회 춘계학술대회 논문집 (2006. 5. 19)

PLAD법에 의한 탄소 플라즈마의 모델링

소순열, 정해덕, 이 진, 박계춘, 김창선, 문채주
목포대학교 전기제어신소재공학부

The Modelling of Carbon Plume by Pulsed-laser ablation Method

(Soon-Youl So, Hae-Deok Chung, Jin Lee, Gye-Choon Park, Chang-Sun Kim, Chae-Joo Moon)
Division of Electrical Engineering, Control System and Advanced Materials, Mokpo National University

Abstract : The study on laser-ablation plasmas has been strongly interested in fundamental aspects of laser-solid interaction and consequent plasma generation. In particular, this plasma has been widely used for the deposition of thin solid films and applied to the semiconductors and insulators.

In this paper, we developed and discussed the generation of carbon ablation plasmas emitted by laser radiation on a solid target, graphite. The progress of carbon plasmas by laser-ablation was simulated using Monte-Carlo particle model under the pressures of vacuum, 1 Pa, 10 Pa and 66 Pa. At the results, carbon particles with low energy were deposited on the substrate as the pressure becomes higher. However, there was no difference of deposition distributions of carbon particles on the substrate regardless of the pressure.

Key Words : Plume, Laser ablation, Particle model, Carbon plasmas, Deposition

1. 서 론

레이저 용삭법 (PLAD)은 고체재료 (타겟)에 높은 에너지 펄스를 가진 광을 조사하여 고체재료로부터 전자, 이온 및 중성 입자 등으로 이루어진 플라즈마를 발생시켜 미세가공, 미립자 생성 및 박막 생성에 널리 이용되고 있다 [1-5]. 특히, 탄소로 구성되어진 타겟으로부터 카본나노튜브 (CNTs), 아몰퍼스 카본 등의 나노 소자 생성에 유용하게 사용되고 있다[6-8]. 이러한 나노 소자들은 레이저에 의해서 발생된 플라즈마의 상태 및 진전에 따라 그 특성들이 변하게 되며, 양질의 소자를 제조하는데 있어서 플라즈마의 상태를 제어하는 것이 요구되어진다. 플라즈마의 상태는 가스종, 가스압력, 온도 등의 파라메타에 의해서 결정되어지기 때문에, 플라즈마를 구성하는 전자, 이온 및 중성 입자 들의 충돌 및 비행과정을 명확히 분석하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있겠다. 이러한 분석을 위해서는 실험을 통한 실질적 측정뿐만 아니라, 시뮬레이션을 통한 운동 및 충돌과정의 분석도 매우 유효할 것으로 기대된다. 본 논문에서는 레이저 용삭법에 의해 발생된 플라즈마의 구성요소 중에서, 탄소입자의 진전과정을 시뮬레이션하기 위하여 입자들의 충돌과 비행을 고려한 모델을 개발하였다. 탄소 입자들의 공간분포를 시간에 따라 분석하였으며, 압력 조건하에 따라서 기판에 증착된 입자들의 에너지, 입자수 및 막 퇴적 분포에 관하여 연구하였다. 또한 진공상태와 Ar 기체 상태에서의 입자 운동도 비교 분석하였다.

2. 모 델 링

2.1.1 모델링

평행 평판 전극으로 구성되어있는 챔버를 모델링하여 하부전극에는 고체 재료인 graphite를 위치시켰고, 상부전극에는 기판이 놓여있는 레이저 용삭 플라즈마 모델을 그림 1에 나타내었다. 방전 챔버의 높이는 Z=2.5 cm, 챔버의 반경 R=2.5 cm, 챔버내의 가스온도는 T=300 K로 설정하였으며, 가스압력은 P=Vacuum, 1 Pa, 10 Pa, 66 Pa로 설정하였다.

본 연구에서는 ArF 레이저 (λ=193nm, τ=20ns 및 레이저 선량=3.0 Jcm^{-2})가 Graphite 타겟에 입사하는 것으로 고려하였으며, 방출되는 입자는 탄소 원자 (C)만을 고려하였다. 방전 챔버내의 기체는 Ar을 주입하였고, Ar 원자와 탄소 이온 및 원자와의 충돌 단면적은 각각의 원자 반경으로부터 계산하였다 ($\pi(r_1+r_2)^2$; r_1은 Ar 원자의 반경 1.91×10^{-8}cm, r_2는 C 원자의 반경 0.77×10^{-8}cm). Ar 가스는 실온에서 열평형으로 속도는 볼츠만 분포를 형성하는 것으로 가정하였다. 레이저 조사에 의해 방출된 입자들은 거의 대부분 t=0 순간에 타겟과 수직방향으로 방출되지만, 진공상태에서 퇴적된 박막의 막 두께 분포로부터 방출각도 분포는 $\cos^n\delta$로 추측된다 (Graphite의 경우 n=3.8~7.8) [9]. 따라서 본 논문에서는 충돌후의 산란각을 $\cos^5\delta$로 설정하였다 (그림 2 참조). 방출각 분포를 통

하여 운동하는 탄소 입자의 초기속도는 볼츠만 분포로 가정하고 난수 (Random number)를 이용하여 입자 초기속도를 결정하였다.

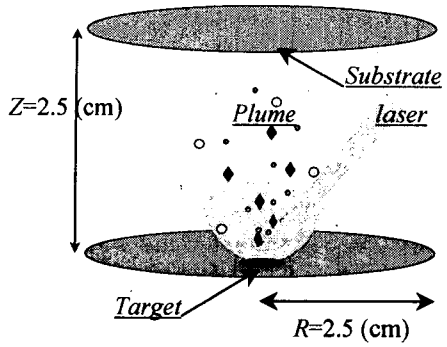


그림 1. 방전 챔버 모델. 방전 챔버의 높이 Z=2.5 cm, 챔버의 반경 R=2.5 cm, 가스압력 P=Vacuum (10^{-5} Pa) ~ 66 Pa.

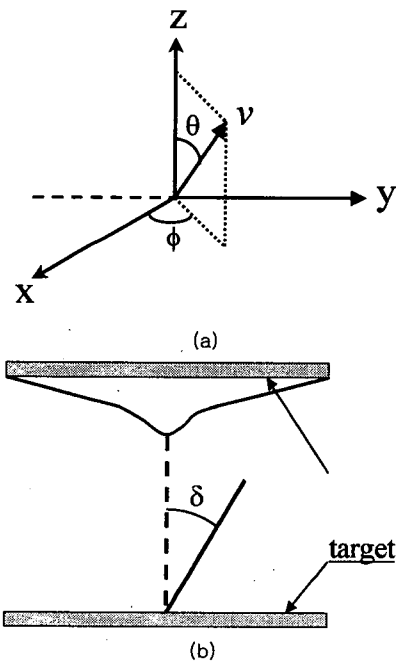


그림 2. 타겟으로부터 방출되는 입자들의 (a) 방출각 분포 및 (b) 산란각.

2.1.2 입자 운동 시뮬레이션

레이저에 의해 방출된 탄소의 운동 시뮬레이션은 입자 모델 (Monte-Carlo model)을 통하여 다음과 같이 계산하였다.

1) 입자의 비행시간 결정 (τ)

탄소입자가 비행하면서 Ar 기체와의 충돌할 확률은 식 (1)과 같이 구할수 있으며, 충돌하지 않고 비행하는 시간은 난수를 이용하여 식 (2) 및 (3)으로 계산되어진다.

$$P = N \sigma v \delta t \quad (1)$$

$$(1-P)^{\frac{t}{\delta t}} = \exp(-N \sigma v t) \quad (2)$$

$$\tau = -\frac{1}{C} \ln(1-\xi) \quad (3)$$

여기서, P는 충돌 확률, N은 Ar 입자 수, σ는 충돌 단면적, v는 입자 속도, τ는 비행시간 및 ξ는 난수를 나타낸다.

2) 충돌 후의 산란각 및 방위각

탄소입자가 Ar 기체와의 충돌 후의 운동 방향은 그림 2 (b)에서 본 바와 같이 식 (4)로 계산되어지며, 이것을 난수로 대체하면 식 (5)로 대응되어지고, 식 (6)으로 산란각을 결정할 수 있다. 방위각 ϕ 도 난수를 이용하여 식 (7)과 같이 결정하였다.

$$\frac{1}{2} \sin\Theta \, \delta\Theta \quad (4)$$

$$\delta\xi = \frac{1}{2} \sin\Theta \, \delta\Theta \quad (5)$$

$$\cos\Theta = 1 - 2\xi_\Theta \quad (6)$$

$$\Phi = 2\pi \, \xi_\phi \quad (7)$$

여기서, ξ는 난수이며 Θ 및 ϕ는 산란각 및 방위각을 나타낸다.

3) 충돌 후의 속도 및 에너지

탄소 입자와 Ar 기체의 충돌은 탄성충돌만을 고려하였으며, 탄소입자의 초기 에너지 및 속도를 각각 ε, $v(v_x, v_y, v_z)$라고 두면, 충돌 후의 탄소 입자 에너지 및 속도 ε', $v'(v'_x, v'_y, v'_z)$는 식 (8), (9)로 계산한다.

$$\varepsilon' = \varepsilon - \delta\varepsilon \quad (8)$$

$$v'_x = \frac{M_{Ar}}{M_{Ar}+M_C} v_x + \frac{M_{Ar}}{M_{Ar}+M_C} v \cos\Theta \quad (9)$$

$$v'_y = \frac{M_{Ar}}{M_{Ar}+M_C} v_y + \frac{M_{Ar}}{M_{Ar}+M_C} v \sin\Theta \cos\Phi$$

$$v'_z = \frac{M_{Ar}}{M_{Ar}+M_C} v_z + \frac{M_{Ar}}{M_{Ar}+M_C} v \sin\Theta \sin\Phi$$

여기서, M_{Ar} 및 M_C는 각각 Ar 및 탄소 입자의 질량을 나타낸다.

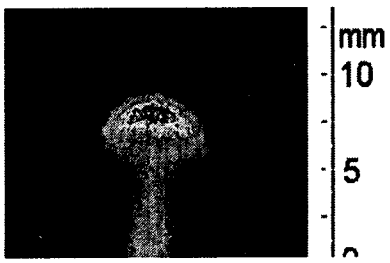
본 논문에서는 탄소 원자를 총 1,000,000개의 샘플링을 통하여 운동을 시뮬레이션 하였다. Ar 입자와의 충돌은 탄성 운동을 하는 것으로 고려하였으며, 충돌 운동의 관성 중심에서 등방향으로 산란하도록 시뮬레이션 하였다. 이러한 충돌 운동을 통하여 탄소 입자들의 운동 및 에너

지 분포, 그리고 기판에 도달한 입자들의 특성을 분석하였다.

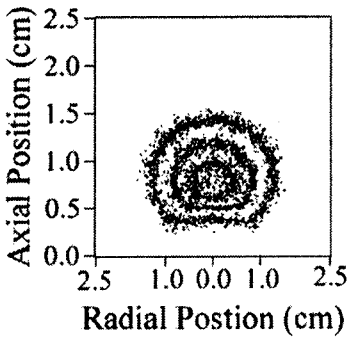
3. 결과 및 고찰

그림 3은 PLAD법에 의한 질소 기체 내에서의 탄소 플라즈마의 CCD 화상과 본 시뮬레이션을 통한 탄소 입자의 진전 결과를 보여주고 있다. 그림 3 (a)는 질소기체 P=10 Pa 압력하에서 530ns의 시간이 경과한 후의 탄소 분자(C_2)를 CCD로부터 촬영한 화상으로, C_2 입자의 발광 현상을 보여주고 있다 [11]. 일반적으로 본 논문에서 고려된 탄소원자 (C)의 결과와는 직접적으로 비교하기에는 조금 무리가 있으나 본 시뮬레이션 결과의 타당성을 확인하는 참고 자료로 고려해 볼 수 있겠다. 그림 3 (b)는 C_2 입자의 발광 에너지가 2.4 eV로 탄소 원자가 C_2 분자로 결합하는데 2.4 eV 이상의 에너지를 요구하게 됨에 따라, 그 이상의 에너지를 가진 탄소 원자만을 샘플링한 결과이다. 그림 4의 (a)와 같이 플라즈마의 선단부분에 피크를 가진 형상을 shock front 효과라고 불리워지고 있으며, 이것은 챔버내에 주입된 기체가 타겟으로부터 방출된 입자들과의 충돌에 의해 주입된 기체가 전반적으로 상부 방향으로 흐르게 되는 현상으로 보고되고 있다 [11]. 본 시뮬레이션에서도 이러한 현상을 고려하면, 더욱 유사한 결과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

그림 4는 Ar 기체압력 P=1 Pa 조건하에서 레이저에 의해서 방출된 탄소 원자의 시간변화에 따른 공간분포를 보여주고 있다. 각 그림의 등고선은 최소값과 최대값을 50 등분하여 나타내었으며, $\cos^{5}\theta$의 방출각도로부터 산란된 입자들이 상부에 위치된 기판을 향하여 진전되는 과정을 알 수 있다. 타겟에서 가까운 부분에 입자들의 밀도수가 높게 형성되는 것은 Ar 기체와의 충돌에 의해서 산란된 입자들이 기판을 향하여 진전하지 못하고 멈추거나 되돌아오는 것으로 설명할 수 있다.

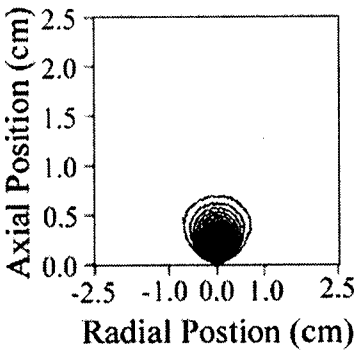


(a)

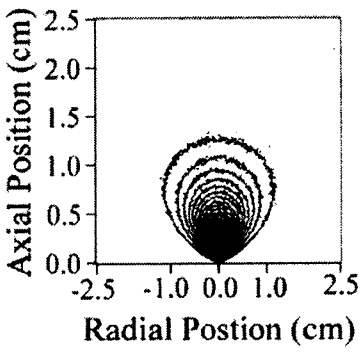


(b)

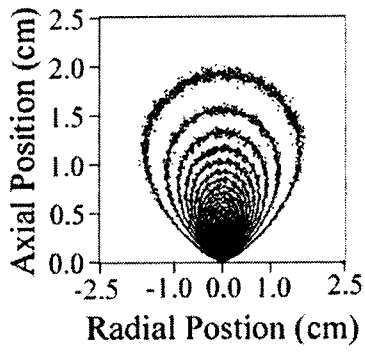
그림 3. 질소 기체 P=10 Pa 압력하에서 530ns 경과시의 레이저에 의해 발생된 플라즈마 형상. (a) C_2와 CN 입자의 발광 CCD 화상, (b) 탄소원자의 시뮬레이션 결과.



(a)



(b)



(c)

그림 4. Ar 기체압력 P=1 Pa 조건하에서의 탄소 입자의

진전 과정. (a) 100ns, (b) 500ns, (c) 100㎲. 각각의 등고선은 최대값(6,250)과 최소값(125)을 50등분한 것.

그림 5는 Ar 기체를 챔버내에 주입하여 탄소 원자를 방출시킨 후, 상부 기판에 도착한 탄소 원자들의 에너지 분포를 보여주고 있다. 100㎲까지 탄소 원자의 운동을 시뮬레이션하여 얻어진 결과이다. 기판에 도착할 때의 입자 에너지가 박막 또는 나노 소자의 제조에 지대한 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 즉, 높은 에너지를 가진 입자가 박막에 도달하게 될 경우 막의 결합 상태를 파괴하는 효과를 야기하게 되며, 낮은 에너지를 가진 입자는 우수한 박막을 형성하기 어려울 것으로 보고되고 있다 [12].

진공 중에서는 에너지 분포가 볼츠만 분포와 유사한 형태를 이루고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나, 압력이 증가할수록 챔버내에 주입된 Ar 기체와의 충돌과정으로 많은 량의 에너지를 소실하게 되어 대체적으로 10 eV 이하의 낮은 에너지를 가진 입자들이 기판에 도착하는 것을 볼 수 있다.

그림 6은 탄소 원자들이 기판에 도착할 때의 위치를 보여주고 있다. 기판의 중심부 (r=0.0 cm)에 퇴적하는 입자의 량이 다른 영역에서보다 많은 것을 볼 수 있다.

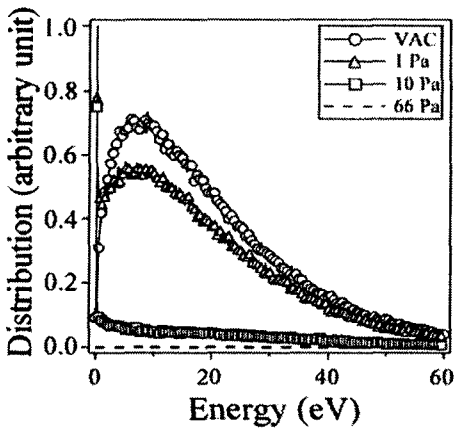


그림 5. 기판에 도달한 탄소 원자의 에너지 분포.

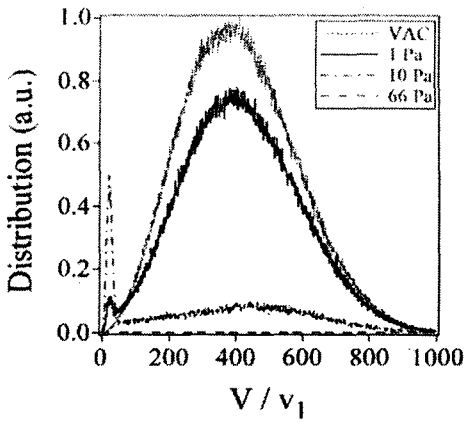


그림 6. 기판에 퇴적된 탄소 원자의 속도 분포.

이것은 Ar 기체와의 충돌을 그다지 일으키지 않고 수직으로 기판을 향해 운동하였다는 것과, 충돌을 일으켜도 기판을 향해 산란하는 입자들에 의한 것으로 사료된다. 또한, 압력이 증가함에 따라 기판을 향해 입사하는 입자들의 수가 급격히 감소하는 것을 알 수 있으며, 그러나 압력이 증가하여도 막 퇴적 분포는 그다지 변화하지 않는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 논문은 레이저 용삭법에 의해 방출된 탄소 원자들의 진전과정을 시뮬레이션을 통하여 분석하였다. 충돌후의 산란각을 $\cos^5\theta$로 설정하였으며, 탄소 입자의 초기속도는 볼츠만 분포로 가정하고 난수를 이용하여 입자 초기속도를 결정하여 100㎲까지 시뮬레이션한 결과, 기판에 도착한 입자들은 압력이 높아질수록 챔버내에 주입된 기체와의 충돌 가능성이 높아지게 되고 에너지를 잃게 됨에 따라, 10 eV 이하의 낮은 에너지를 가진 입자들이 기판에 대부분 퇴적하는 것을 알 수 있었다. 기판 중심부에는 충돌을 그다지 일으키지 않고 높은 에너지를 가진 입자들이 퇴적하는 것을 알 수 있었다. 압력이 증가하여도 기판의 중심부 (r=0.0 cm)에 퇴적하는 입자의 량이 다른 영역에서보다 많은 것을 볼 수 있었으며, 막 퇴적 분포는 변화하지 않는 것을 알 수 있었다.

그러나, 본 결과의 정확성을 향상시키기 위해서는 방출된 탄소 원자와의 충돌에 의한 주입 기체들의 움직임을 고려하지 않으면 안 될 것이다.

참고 문헌

[1] Byeong-Yoon Lee, Ki-Dong Song, Jin-Kyo Chong and Kyong-Yop Park, "Steady State Analysis of Nozzle Ablation Under High Temperature and High Pressure Arc

Plasma", Trans. KIEE, Vol. 52C, No. 9, pp. 395-399 (2003)

[2] Dong-Hee Rhie, "Effects of Two-Step Annealing Process on the Pulsed Laser Ablated Lead Zirconate Titanate Thin Films", KIEE International Trans. on EA, Vol. 3-C, No. 2, pp. 43-47 (2003)

[3] Kyoung-Chul Lee and Cheon Lee, "ITO Thin Film Ablation Using KrF Excimer Laser and its Characteristics", Trans. on Electrical and Electronic Materials, Vol. 1, No. 4, pp. 20-24, 2000

[4] Youn-Kwon Sung, Jeong-Myeon Song and Byung-Moo Moon, "A Study of Deposition Mechanism of Laser CVD SiO_2 Film", Trans. on Electrical and Electronic Materials, Vol. 4, No. 5, pp. 33-37, 2003

[5] C. Hong, H. B. Chae, S. B. Lee, Y. J. Han, J. H. Jung, B. K. Cho, and H. Park, "Langumuir probe measurement of electron density and electron temperature in early stage of a laser-produced carbon plasma", Trans. on Electrical and Electronic Materials, Vol. 1, No. 1, pp. 20-24, 2000

[6] Suda Y, Nishimura T, Ono T, Akazawa M, Sakai Y and Homma N, "Deposition of fine carbon particles using pulsed ArF laser ablation assisted by inductively coupled plasma", Thin Solid Films, Vol. 374, pp. 287-290 (2000)

[7] Suda Y, Suganuma Y, Sakai Y, Suzuki K, Tsujino J and Homma N, "Preparation of double layer film of boron and carbon by pulsed laser deposition", Appl. Surface Sci., Vol. 197-198, pp. 603-606 (2002)

[8] D.B. Chrisey and G.K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of thin film", Wiley-Interscience, 1994

[9] F. Garrelie and A. Catherinot, "Monte Carlo simulation of the laser-induced plasma-plume expansion under vacuum and with a background gas", Appl. Surf. Sci., Vol. 138-139, pp.97-101, 1991

[10] A. Yokozawa, K. Kitamori, Y. Sakai and H. Tagashira, "Self-Consistent Monte Carlo Modelling of Non-equilibrium RF Plasma in Argon Gas", IEE Japan, Vol. 111-A, No. 11, pp. 962-972, 1991

[11] S. Acquaviva and M. L. De Giorgi, "Fast photography of XeCl laser-induced plasma of graphite in vacuum and in nitrogen atmosphere", J. Phys. B, Vol. 36, No. 2, pp. 247-260, 2003

[12] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, "Characterization of laser-ablation plasmas", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., Vol. 32. pp. R131-R172, 1999